

PCT/JP 2004/008157
04. 6. 2004

REC'D 24 JUN 2004
WIPO PCT

PA 1149370

THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

April 01, 2004

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM
THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK
OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT
APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A
FILING DATE UNDER 35 USC 111.

APPLICATION NUMBER: 60/477,755

FILING DATE: June 12, 2003

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS


W. MONTGOMERY
Certifying Officer

W. Montgomery

18334 U.S.
06/12/03

60477755 - 061204 PROV

PTO/SB/16 (10-01)(modified)

PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT COVER SHEET

This is a request for filing a PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT under 37 CFR 1.53(c).

PTO

INVENTOR(S)/APPLICANT(S)

| Given Name (first and middle [if any]) | Family Name or Surname | Residence (City and either State or Foreign Country) | |
|--|------------------------|---|-------|
| Akinori SUDOH | | Kawasaki | JAPAN |
| Youichi NANBA | | Kawasaki | JAPAN |
| Masataka TAKEUCHI | | Kawasaki | JAPAN |
| Satoshi IINO | | Omachi | JAPAN |

Additional inventors are being named on the _____ separately numbered sheet(s) attached hereto

TITLE OF THE INVENTION (500 characters max)

CARBON MATERIAL FOR BATTERY ELECTRODE AND PRODUCTION METHOD AND USE THEREOF

CORRESPONDENCE ADDRESS

Direct all correspondence to the address for SUGHRUE MION, PLLC filed under the Customer Number listed below:

WASHINGTON OFFICE



23373

PATENT TRADEMARK OFFICE

ENCLOSED APPLICATION PARTS (check all that apply)

| | | | | |
|--|------------------|----|--|-------|
| <input checked="" type="checkbox"/> Specification (Japanese Language) | Number of Pages | 30 | <input type="checkbox"/> CD(s), Number | _____ |
| <input checked="" type="checkbox"/> Drawing(s) | Number of Sheets | 2 | <input type="checkbox"/> Other (specify) | _____ |
| <input type="checkbox"/> Application Data Sheet. See 37 CFR 1.76 | | | | |

METHOD OF PAYMENT OF FILING FEES FOR THIS PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT

Applicant claims small entity status. See 37 CFR 1.27.

A check or money order is enclosed to cover the Provisional filing fees. The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.

The USPTO is hereby authorized to charge the Provisional filing fees to our Deposit Account No. 19-4880. The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.

FILING FEE
AMOUNT (\$)

\$160.00

The invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government.

No.

Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are:

Respectfully submitted,

SIGNATURE Sheldon I. Landsman

DATE June 12, 2003

TYPED or PRINTED NAME Sheldon I. Landsman

REGISTRATION NO. 25,430

TELEPHONE NO. (202) 293-7060

DOCKET NO. P76011

USE ONLY FOR FILING A PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電池電極用炭素材料、その製造方法及び用途

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、充放電容量が大きく、充放電サイクル特性、大電流負荷特性に優れた非水電解質二次電池用の電極材料、それを用いた電極及び非水電解質二次電池に関し、特にリチウム二次電池の負極材、それを用いた負極及びリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

携帯機器の小型軽量化及び高性能化に伴い、高いエネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池、すなわちリチウムイオン二次電池の高容量化が益々求められている。リチウムイオン二次電池に使用する負極材料としては、主にリチウムイオンを層間に挿入可能な材料である黒鉛微粉が用いられている。黒鉛は結晶性が発達しているものほど高い放電容量を示すため、天然黒鉛を頂点とする結晶性の高い材料をリチウムイオン二次電池の負極材に使用する検討がなされている。黒鉛材料を使用したときの放電容量の理論容量は 372 mA h/g であるが、近年では実用領域での放電容量が $350 \sim 360 \text{ mA h/g}$ という理論容量に近い材料も開発されている。

【0003】

しかし、黒鉛の結晶性が高くなるに伴い電解液の分解によると思われるクーロン効率（「1回目の放電容量／充電容量」）の低下、不可逆容量の増加が問題視されていた（非特許文献1）。そこでこの問題を解決すべく、結晶性の高い炭素材料の表面を非晶質炭素で覆うことにより、電解液の分解によると思われるクーロン効率の低下や不可逆容量の増加、サイクル特性の低下が抑えられ、結晶性の高い炭素材料を使用した負極材料が提案されている（特許文献1、特許文献2）。しかしながら、特許文献1の技術によれば、結晶性の高い炭素材料の表面にC

VD法（気相法）により非晶質炭素層を形成するため、コスト面、量産性などの面で、実用上大きな問題がある。また、非晶質炭素層で覆ういわゆる二層化した負極材料では非晶質炭素層のデメリット（低容量、低クーロン効率等）の問題が残る。特許文献2などには、コスト面及び量産性からは有望である液相炭素化を利用した手法が記載されているが、非晶質炭素層のデメリットは同様に残っている。

【0004】

また、特許文献3には、熱硬化性樹脂材料を有機溶剤に溶解させたものと黒鉛粉末を混合成形した後、熱硬化させ、次いで焼成する方法が提案されている。しかし、この方法では、熱硬化性樹脂材料が黒鉛粉末の内部まで十分に浸透しないため、熱硬化性樹脂は黒鉛粉末表面に付着するだけとなって熱硬化性樹脂と黒鉛との均質な複合体が形成できず、非晶質炭素層のデメリットは十分に解消されていない。

【0005】

【非特許文献1】 J. Electrochem. Soc., 117卷, 1970年, 222~224頁

【特許文献1】 特許第2643035号明細書

【特許文献2】 特許第2976299号明細書

【特許文献3】 特開2001-6662号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、高結晶性黒鉛を用いた場合の問題点及び非晶質炭素層を設けた場合の問題点を解消した、放電容量が大きく、クーロン効率、サイクル特性に優れ、不可逆容量の小さい電池用電極材料を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために銳意検討を重ねた結果、炭素質粒子に重合体原料としての有機化合物を均一に含浸、複合させた後に、前記有機化合物を重合させ、次いで炭化・焼成処理することにより、粒子の表面から中心部分

までほぼ均一な構造を有する炭素粉が得られること、及びその炭素粉を電極材料として用いた電池は高結晶性の黒鉛粒子を用いた場合に匹敵する高い放電容量を維持しつつ、クーロン効率、サイクル特性に優れ、不可逆容量が小さくなることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、以下の構成からなる電池電極用炭素材料、その製造方法及びその用途に関する。

【0008】

1. 炭素質粒子に重合体原料としての有機化合物を付着及び／または浸透させた後、前記有機化合物を重合させ、次いで1800～3300℃の温度で熱処理して得られることを特徴とする均質構造を有する炭素粉を含む電池電極用炭素材料。
2. 重合が、100～500℃の温度での加熱により行われる前記1に記載の電池電極用炭素材料。
3. 前記有機化合物が、フェノール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、フラン樹脂、セルロース樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリイミド樹脂及びエポキシ樹脂からなる群から選択される少なくとも1種の重合体の原料である前記1または2に記載の電池電極用炭素材料。
4. 前記有機化合物がフェノール樹脂の原料である前記3に記載の電池電極用炭素材料。
5. フェノール樹脂の原料の反応時に、乾性油またはその脂肪酸を添加する前記4に記載の電池電極用炭素材料。
6. 電池電極用炭素材料を構成する粒子の表面から中心部分まで黒鉛結晶組織の領域とアモルファス組織の領域が分散して存在する前記1乃至5のいずれかに記載の電池電極用炭素材料。
7. 電池電極用炭素材料を構成する粒子を薄片に切断した断面の透過型電子顕微鏡における明視野像で、任意に選ばれる5μmの正方形領域の制限視野回折パターンにおいて、二つ以上のスポット状の回折パターンを有する黒鉛結晶組織の領域と(002)面に由来する一つのスポットのみ現れる回折パターンを有するアモルファス組織の領域の比率が、面積比で99～30:1～70である前記6に

記載の電池電極用炭素材料。

8. 炭素質粒子に有機化合物を付着及び／または浸透させた後に重合する工程を複数回繰り返した後、1800～3300℃の温度で熱処理して得られる前記1乃至7のいずれかに記載の電池電極用炭素材料。

9. 炭素質粒子100質量部に対して、有機化合物を4～500質量部用いる前記1乃至8のいずれかに記載の電池電極用炭素材料。

10. 炭素質粒子100質量部に対して、有機化合物を100～500質量部用いる前記9に記載の電池電極用炭素材料。

11. ホウ素を10～5000ppm含有する前記1乃至10のいずれかに記載の電池電極用炭素材料。

12. 有機化合物の重合後、ホウ素またはホウ素化合物を添加し、次いで1800～3300℃で熱処理する前記11に記載の電池電極用炭素材料。

13. 炭素質粒子が、天然黒鉛粒子、石油系ピッチコークスからなる粒子、または石炭系ピッチコークスからなる粒子である前記1乃至12のいずれかに記載の電池電極用炭素材料。

14. 炭素質粒子の平均粒子径が10～40μmで、平均円形度が0.85～0.99である前記1.3に記載の電池電極用炭素材料。

15. 繊維径2～1000nmの炭素繊維を含む前記1乃至14のいずれかに記載の電池電極用炭素材料。

16. 炭素繊維の少なくとも一部が炭素粉表面に付着している前記15に記載の電池電極用炭素材料。

17. 炭素質粒子100質量部に対して、炭素繊維を0.01～20質量部含む前記15または16に記載の電池電極用炭素材料。

18. 炭素繊維がアスペクト比10～15000の気相法炭素繊維である前記15乃至17のいずれかに記載の電池電極用炭素材料。

19. 気相法炭素繊維が2000℃以上で熱処理された黒鉛系炭素繊維である前記18に記載の電池電極用炭素材料。

20. 気相法炭素繊維が、内部に中空構造を有するものである前記18または19に記載の電池電極用炭素材料。

21. 気相法炭素繊維が、分岐状炭素繊維を含む前記18乃至20のいずれかに記載の電池電極用炭素材料。

22. 気相法炭素繊維のX線回折法による(002)面の平均面間隔 d_{002} が0.344nm以下である前記18乃至21のいずれかに記載の電池電極用炭素材料。

23. 炭素粉が、以下の(1)~(6)の要件の1つ以上を満足する前記1乃至22のいずれかに記載の電池電極用炭素材料:

(1) フロー式粒子像解析装置によって測定される平均円形度が0.85~0.99、

(2) X線回折測定での(002)面の C_0 が0.6703~0.6800nm、 L_a (a軸方向の結晶子サイズ) $>100\text{nm}$ 、 L_c (c軸方向の結晶子サイズ) $>100\text{nm}$ 、

(3) BET比表面積が0.2~5m²/g、

(4) 真密度が2.21~2.23g/cm³、

(5) レーザーラマンR値(レーザーラマンスペクトルによる1580cm⁻¹のピーク強度に対する1360cm⁻¹のピーク強度比)が0.01~0.9、

(6) レーザー回折法による平均粒子径が10~40μm。

24. 炭素質粒子を重合体原料としての有機化合物またはその溶液で処理し炭素質粒子に有機化合物を付着及び/または浸透させる工程、前記有機化合物を重合させる工程、及び1800~3300℃の温度で熱処理する工程を含むことを特徴とする均質構造を有する炭素粉を含む電池電極用炭素材料の製造方法。

25. 炭素質粒子に、重合体原料としての有機化合物及び繊維径2~1000nmの炭素繊維を含む混合物またはその溶液で処理し、炭素質粒子に有機化合物を付着及び/または浸透させ炭素繊維を接着させる工程、前記有機化合物を重合させる工程、及び1800~3300℃の温度で熱処理する工程を含むことを特徴とする、均質構造を有する炭素粉の表面に炭素繊維の少なくとも一部が付着してなる電池電極用炭素材料の製造方法。

26. 前記1乃至23のいずれかに記載の電池電極用炭素材料とバインダーを含む電極ペースト。

27. 前記26に記載の電極ペーストの成形体からなる電極。

28. 前記27に記載の電極を構成要素として含む電池。

29. 前記27に記載の電極を構成要素として含む二次電池。

30. 非水系電解液及び／または非水系ポリマー電解質を用い、前記非水系電解液及び／または非水系ポリマー電解質に用いられる非水系溶媒がエチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、及びビニレンカーボネートからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む前記29に記載の二次電池。

31. 前記1乃至23のいずれかに記載の電池電極用炭素材料を5～95質量%含有する燃料電池用セバレータ。

32. 前記31に記載の燃料電池用セバレータを用いた燃料電池。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明においては、炭素質粒子に重合体原料としての有機化合物を十分に付着及び／または浸透させた後、前記有機化合物を重合させ、これを炭化・焼成処理することによりにより中心部から表面部にわたって実質的に均質な構造を有する炭素粉を調製する。

【0010】

【1】炭素質粒子

本発明において核として使用する炭素質粒子の種類はリチウムイオンが挿入放出可能であれば特に限定されない。リチウムイオン挿入放出量ができるだけ大きい方が好ましく、そのような観点から、天然黒鉛のような高結晶性黒鉛が好ましい。高結晶性黒鉛としては、X線回折測定での(002)面の C_0 が0.6703～0.6800 nm (平均面間隔 d_{002} 換算で0.33515～0.3400 nm)、La (a軸方向の結晶子サイズ) > 100 nm、Lc (c軸方向の結晶子サイズ) > 100 nmであり、レーザーラマンR値0.01～0.9 (R値：レーザーラマンスペクトルによる 1580 cm^{-1} のピーク強度に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度比) のものが好ましい。

【0011】

また、炭素質粒子としては、後工程の1800～3300℃での加熱処理により黒鉛化する易黒鉛化炭素材料（ソフトカーボン）からなる粒子も使用できる。具体的には、石油系ピッチコークス、石炭系ピッチコークスなどのコークス類からなる粒子等が挙げられる。

【0012】

炭素質粒子は、塊状、鱗片状、球状、纖維状等のいずれの形状を有するものも使用できるが、好ましくは球状、塊状の形状を有するものがよい。この核となる炭素質粒子はフロー式粒子像解析装置によって測定される平均円形度が0.85～0.99であることが好ましい。平均円形度が0.85より小さいと、電極用炭素材料としたときの炭素粉の電極成形時の充填密度が上がらないため体積当たりの放電容量が低下する。また、平均円形度が0.99より大きい場合は、微粉部分は円形度が低いため微粉部分がほとんど含まれないことになり、電極成形時の放電容量が上がらない。さらに、前記平均円形度0.90未満の粒子の含有率が2～20個数%の範囲に制御されていることが好ましい。平均円形度は、例えば、メカノフージョン（表面融合）処理のような粒子形状制御装置を使用して調整することができる。

【0013】

炭素質粒子は、レーザー回析散乱法による平均粒子径が10～40μmであることが好ましい。より好ましくは10～30μmである。また、1μm以下及び／または80μm以上の粒子を実質的に含まない粒度分布がよい。これは粒度が大きいと、電極用炭素材料としたときの炭素粉の粒度も大きくなつて、二次電池負極材として用いた場合に充放電反応によって微粒子化が生じ、サイクル特性が低下するからである。また、粒度が小さいとリチウムイオンと電気化学的な反応に効率よく関与できない粒子となり、容量、サイクル特性が低下する。

【0014】

粒度分布を調整するためには公知の粉碎方法、分級方法を利用することができる。粉碎装置としては、具体的にはハンマーミル、ジョークラッシャー、衝突式粉碎器等が挙げられる。また、分級方法としては、気流分級、篩による分級が可

能である。気流分級装置としては、例えばターボクライファイヤー、ターボプレックス等が挙げられる。

【0015】

炭素質粒子は、透過型電子顕微鏡における明視野像で結晶質（黒鉛結晶性）炭素部分と非晶質（アモルファス性）炭素部分の両者を有するものであってもよい。透過型電子顕微鏡の技術は古くから炭素材料の構造解析に使用されてきた。なかでも結晶面を格子像として特に六角網面を002格子像として観察できる高分解能技術によって約40万倍以上に拡大することにより炭素の積層構造を直接観察できる。そのため炭素のキャラクタリゼーションの有力な手法として、結晶質炭素部分と非晶質炭素部分を透過型電子顕微鏡により解析することができる。

【0016】

具体的には、明視野画像の中の判別すべき領域について、制限視野電子回折（SAD）を実施し、そのパターンから判別を行う。詳細は、「最新の炭素材料実験技術（分析・解析編）」、炭素材料学会編（サイパック（株）），18-26頁、44-50頁、稻垣道夫他、「改訂 炭素材料入門」、炭素材料学会編、29-40頁に記載されている。

【0017】

結晶質の領域とは、例えば易黒鉛化炭素の2800℃処理における回折パターンの特徴を示すものを指し（制限視野回折パターンにおいて、二つ以上のスポット状の回折パターンを示す）、非晶質の領域とは、例えば難黒鉛化炭素の1200～2800℃処理における回折パターンの特徴を示すものを指す（制限視野回折パターンにおいて、（002）面に由来する一つのスポットのみ現れる回折パターンを示す）。

【0018】

この場合の炭素質粒子は、透過型電子顕微鏡における明視野像で結晶質炭素部分と非晶質炭素部分の比率が面積比で95～50：5～50の範囲のものが好ましい。より好ましくは、90～50：10～50の範囲である。炭素質粒子の結晶質炭素部分と非晶質炭素部分の比率が50：50より小さいと、負極材として高い放電容量が得られない。また、結晶質炭素部分と非晶質炭素部分の比率が9

5:5より大きいと、結晶質の炭素部分が多いため表面を完全に炭素層で覆い尽くさないとクーロン効率、サイクル特性が低下する一方、表面を完全に覆い尽くすことによりいわゆる二層化の問題が生じ、容量が低下してしまう。

【0019】

【2】有機化合物

本発明で用いる有機化合物は、重合体の原料である。重合体原料を用いることにより核となる炭素質粒子の内部まで均一に浸透させることができる。重合体そのものを用いた場合では、分子量及び粘性が高いため、重合体原料を用いた場合に比べて炭素質粒子の内部まで均一に浸透させることができず、結果として電極材としての良好な特性は得られない。

【0020】

この有機化合物を重合してなる重合体は、炭素質粒子及び／または繊維状炭素に接着性を有するものが好ましい。接着性を有する重合体とは、炭素質粒子及び繊維状炭素を離れないように接触させた状態とするためにその両物体の間に介在することで共有結合、ファンデルワールス力、水素結合等の化学接着、アンカー効果などの物理的吸着を含めて両物体を一体化した状態にするものである。混合、攪拌、溶媒除去、熱処理等の処理において、実質的に剥離が起きない程度に圧縮、曲げ、剥離、衝撃、引っ張り、引き裂き等の力に対して抵抗力を示すものであれば使用できる。例えば、重合体としては、フェノール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、フラン樹脂、セルロース樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂からなる群から選択される少なくとも1種がよい。好ましくは、フェノール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂であり、特に好ましいのはフェノール樹脂である。

【0021】

フェノール樹脂は、焼成することにより緻密な炭素質材料となる。これは、フェノール樹脂原料の不飽和結合の部分が化学反応を起こし、フェノール樹脂となり、これがさらに熱処理（または焼成）過程において分解を和らげ、発泡を防ぐことによると推測される。

【0022】

フェノール樹脂としては、ノボラック型やレゾール型のフェノール樹脂、及びそれらを一部変性してなる変性フェノール樹脂が使用できる。

【0023】

このようなフェノール樹脂を調製するための原料有機化合物としては、フェノール類、アルデヒド類及び必要な触媒、架橋剤等が挙げられる。

フェノール類とはフェノール及びフェノールの誘導体を意味し、フェノール、クレゾール、キシレノール、C20以下のアルキル基を有するアルキルフェノールの他、ビスフェノールA等の4官能性のものなどが挙げられる。アルデヒド類としては、入手性、経済性等からホルムアルデヒド、特にホルマリンが最適であるが、パラホルムアルデヒドのような形態のものも使用可能である。反応触媒としては、ヘキサメチレンジアミン等のようにフェノールとベンゼン核の間に-NCH₂結合を生成するような塩基性物質を用いることができる。

【0024】

フェノール樹脂の中でも、乾性油またはその脂肪酸を混合したいわゆる変性フェノール樹脂が好ましい。乾性油またはその脂肪酸を混合することにより、焼成過程における発泡がさらに抑えられより緻密な炭素質層が得られる。

【0025】

乾性油またはその脂肪酸を混合したフェノール樹脂としては、先にフェノール類と乾性油とを強酸触媒存在下に付加反応させ、その後に塩基性触媒を加えて系を塩基性とし、ホルマリンを付加反応させたもの、またはフェノール類とホルマリンを反応させ、その後に乾性油またはその脂肪酸を加えたものでよい。

【0026】

乾性油は薄膜にして空気中に放置すると比較的短時間に固化乾燥する性質を有する植物油であり、通常知られている桐油、アマニ油、脱水ヒマシ油、大豆油、カシューナッツ油等であり、これらはその脂肪酸でもよい。

フェノール樹脂に対する乾性油またはその脂肪酸の割合は、例えば、フェノールとホルマリンのと縮合物100質量部に対し、乾性油またはその脂肪酸5~50質量部が適する。50質量部より多くなると、核となる炭素質粒子及び繊維状炭素に対する接着性が下がる。

【0027】

【3】有機化合物の付着及び／または浸透、及び重合

炭素質粒子に有機化合物を付着及び／または浸透させるには、有機化合物またはその溶液に炭素質粒子を分散、攪拌させることにより行うことができる。

有機化合物は溶液として使用する方が低粘度となり、炭素質粒子の内部まで均一に浸透するため好ましい。溶液に用いる溶媒としては、重合体原料が溶解及び／または分散する溶媒であれば特に限定されないが、水、アセトン、エタノール、アセトニトリル、酢酸エチル等が挙げられる。

【0028】

黒鉛類粉末との親和性に劣る溶媒（例えば、水など）を用いる場合には、黒鉛類粉末に表面酸化等の予備処理を施してから使用することができる。表面酸化方法は、空気酸化、硝酸等による処理、重クロム酸カリウム水溶液処理など既知の方法が使用できる。

【0029】

炭素質粒子の内部の空隙部分に有機化合物またはその溶液を十分に浸透させるために、攪拌前や攪拌中に1回から十数回の真空引きを行うことができる。真空引きをすることにより、炭素質粒子の微細空隙に留まっている空気を抜くことができる。ただし、真空引きにより有機化合物が揮発があるので、炭素質粒子と溶媒を混合してから真空引きを行い、常圧に戻した後、有機化合物を加えて混合することもできる。真空の程度は低いほど良いが、約13kPa～0.13kPa（約100torr～1torr）が好ましい。

【0030】

付着及び／または浸透時の雰囲気としては、大気圧下、加圧下、減圧下のいずれであっても良いが、炭素質粒子と有機化合物の親和性が向上することから減圧下で付着させる方法が好ましい。

【0031】

重合体原料としての有機化合物の使用量は、炭素質粒子100質量部に対して4～500質量部が好ましく、さらに好ましくは100～500質量部である。有機化合物の使用量が少なすぎると十分な性能が得られず、多すぎると粒子同士

が凝集してしまい好ましくない。

【0032】

上記処理後、有機化合物を重合させる。重合条件は、重合反応が進行するものであれば特に限定されないが、通常、加熱により行う。加熱温度も用いる重合体原料によって異なり、一概に規定できないが、例えば100～500℃の範囲で行うことができる。

【0033】

本発明においては、炭素質粒子に有機化合物を付着及び／または浸透させた後に重合する工程を、複数回繰り返すこともできる。これにより、不十分な付着及び／または浸透部分を限りなく少なくすることができる。

【0034】

次に、有機化合物としてフェノール樹脂原料を用いて、炭素質粒子に付着及び／または浸透させる場合を具体的に説明する。

まず、反応容器にフェノール類、ホルムアルデヒド類及び反応触媒と炭素質粒子を加えて攪拌する。このとき、溶媒として少なくとも攪拌可能な量の水を存在させることが好ましい。フェノール類とホルムアルデヒド類の配合比率はモル比でフェノール類1に対してホルムアルデヒド類1～3.5の範囲内に設定することが好ましい。さらに炭素質粒子はフェノール類100質量部に対して5～3000質量部の範囲内に設定することが好ましい。

攪拌前及び／または攪拌中に、前述したように1回から十数回の真空引きを行うことができる。ただし、真空にするとフェノール類、ホルムアルデヒド類が多く揮発するので、炭素質粒子を水と混合してから真空引きを行い、常圧に戻した後フェノール類とホルムアルデヒド類を加えて混合することもできる。

【0035】

上記攪拌処理により、重合体原料を炭素質粒子に十分付着、浸透させた後、重合させる。重合は、一般的なフェノール樹脂の生成条件と同等の条件、例えば100～500℃に加熱処理することにより行うことができる。

フェノール類、ホルムアルデヒド類、触媒類、炭素質粒子、水の混合を実施すると、反応系は反応当初マヨネーズ程度の粘度を有しているが、次第に炭素質粒

子を含んだフェノール類とホルムアルデヒド類との縮合反応物が反応系中の水と分離し始める。所望するまで反応が進んだ後、攪拌を停止させ、冷却すると黒色粒子が沈殿物として生成する。これを洗浄、ろ過して使用することができる。

【0036】

樹脂類の析出量は、反応系のフェノール類、ホルムアルデヒド類の濃度を高めることで多く、低めることで少なくすることができる。従って、その制御は水の量を加減すること、またフェノール類、ホルムアルデヒド類を加減することにより行うことができる。これらは反応前に調整しておくことの他に、反応中に系内に滴下することにより調整することもできる。

【0037】

[4] 炭素繊維

本発明の電池電極用炭素材料は、炭素繊維を含有していてもよい。その場合、特に電池電極用炭素材料を構成する炭素粉の表面に少なくとも一部の炭素繊維が付着していることが好ましい。

炭素繊維としては、導電性が高く、繊維径が細く、アスペクト比が大きいという理由から、気相成長で製造されたいわゆる気相法炭素繊維が好ましい。また気相法炭素繊維の中でも、導電性がより高い方が好ましく、結晶化度の高いものが望ましい。また、本発明炭素材料をリチウムイオン電池等の負極材として用いる場合には、負極全体に素早く電流を流すことが必要であるので、気相法炭素繊維はその結晶成長方向が繊維軸に平行であり、繊維が枝分かれ（分岐状）をしていることが好ましい。分岐状繊維であれば炭素粒子間が繊維によって電気的に接合し易くなり、導電性が向上する。

【0038】

気相法炭素繊維は、例えば、高温雰囲気下に、触媒となる鉄と共にガス化された有機化合物を吹き込むことで製造することができる。

気相法炭素繊維は、製造した状態のままのもの、例えば800～1500℃で熱処理したもの、例えば2000～3000℃で黒鉛化処理したもののいずれも使用可能であるが、1500℃程度で熱処理されたものがより好適である。

【0039】

また、気相法炭素繊維の好ましい形態として、分岐状繊維があるが、分岐部分はその部分を含めて繊維全体が互いに連通した中空構造を有している箇所があつてもよい。そのため繊維の円筒部分を構成している炭素層が連続している。中空構造とは炭素層が円筒状に巻いている構造であって、完全な円筒でないもの、部分的な切断箇所を有するもの、積層した2層の炭素層が1層に結合したものなどを含む。また、円筒の断面は完全な円に限らず楕円や多角化のものを含む。なお、炭素層の結晶性について炭素層の面間隔 d_{002} は限定されない。因みに、好ましいものはX線回折法による平均面間隔 d_{002} が0.344 nm以下、好ましくは0.339 nm以下、より好ましくは0.338 nm以下であって、結晶のC軸方向の厚さ L_c が40 nm以下のものである。

【0040】

気相法炭素繊維は、繊維外径2~1000 nm、アスペクト比10~1500の炭素繊維であって、好ましくは繊維外径10~500 nm、繊維長1~100 μ m (アスペクト比2~2000)、あるいは繊維外径2~50 nmであって繊維長0.5~50 μ m (アスペクト比10~25000) のものである。

【0041】

気相法炭素繊維は、その製造後、2000℃以上の熱処理を行うことでさらに結晶化度を上げ、導電性を増すことができる。また、この場合においても、黒鉛化度を促進させる働きのあるホウ素などを熱処理前に添加しておくことが有効である。

【0042】

気相法炭素繊維の含有量は、電極用炭素材料の0.01~20質量%の範囲がよく、好ましくは0.1~1.5質量%、より好ましくは0.5~1.0質量%である。含有量が20質量%を超えると電気容量が小さくなり、0.01質量%未満では低温(例えば、-35℃)における内部抵抗の値が大きくなってしまう。

【0043】

気相法炭素繊維は、繊維表面の凹凸、乱れがあるものが多いが、核となる炭素質粒子との密着性が向上し、充放電を繰り返しても負極活性物質と導電性補助剤としての役割も兼ねている気相法炭素繊維が解離せず密着している状態を保つこと

ができ、電子伝導性が保持できサイクル特性が向上する。

【0044】

また、気相法炭素纖維が分岐状纖維を多く含む場合は、効率よくネットワークを形成することができ、高い電子伝導性や熱伝導性を得やすい。また、活物質を包むように分散することができ、負極の強度を高め、粒子間の接触も良好に保てる。

【0045】

また、粒子間に気相法炭素纖維が入ることで、電解液の保液性が大きくなり、低温環境時でもスムーズにリチウムイオンのドープ・脱ドープが行われる。

本発明の電池電極用炭素材料を構成する炭素粉に炭素纖維を付着させる方法は特に限定されず、例えば、核となる炭素質粒子に有機化合物またはその溶液を付着及び／または浸透させる工程において纖維径2～1000nmの炭素纖維を添加し、有機化合物を介して炭素質粒子に炭素纖維を接着させることにより、粒子上に纖維径2～1000nmの炭素纖維を付着させることができる。また、炭素質粒子に有機化合物を付着させた後、炭素纖維を含む混合物を含有する粒子を混合し、攪拌処理させることで炭素纖維を付着させることもできる。

【0046】

攪拌方法は特に限定されないが、例えば、リボンミキサー、スクリュー型二eterangan、スバルタンリューザー、レディゲミキサー、プラネタリーミキサー、万能ミキサー等の装置を使用することができる。

【0047】

攪拌処理時の温度及び時間は特に限定されず、粒子及び有機化合物の成分及び粘度等に応じて適宜選択されるが、通常0℃～150℃程度、好ましくは20℃～100℃程度の範囲とする。

【0048】

〔5〕熱処理条件

リチウムイオン等の挿入による充放電容量を高めるためには炭素材料の結晶性を向上させることが必要である。炭素の結晶性は一般的に最高熱履歴と共に向上するため、電池性能を向上させるためには熱処理温度は高い方が好ましい。

本発明においては、有機化合物を重合させた後、1800～3300℃で熱処理を行い、炭化・焼成する。熱処理温度は2500℃以上が好ましく、さらに好ましくは2800℃以上であり、特に好ましくは3000℃以上である。

【0049】

熱処理前にホウ素またはホウ素化合物を添加することもできる。ホウ素またはホウ素化合物を添加することにより、熱処理による黒鉛化を促進させることができある。ホウ素化合物としては、例えば、炭化ホウ素(B_4C)、酸化ホウ素(B_2O_3)、元素状ホウ素、ホウ酸(H_3BO_3)、ホウ酸塩等が挙げられる。

【0050】

熱処理のための昇温速度については、公知の装置における最速昇温速度及び最低昇温速度の範囲内では特に性能に大きく影響しない。しかし、粉体であるため、成形材等のようにひび割れの問題などが殆どないため、コスト的な観点からも昇温速度は早いほうがよい。常温から最高到達温度までの到達時間は好ましくは12時間以下、さらに好ましくは6時間以下、特に好ましくは2時間以下である。

【0051】

焼成のための熱処理装置は、アチソン炉、直接通電加熱炉など公知の装置が利用できる。また、これらの装置はコスト的にも有利である。しかし、窒素ガスの存在が粉体の抵抗を低下させたり、酸素による酸化によって炭素質材料の強度が低下する所以あるため、好ましくは炉内雰囲気をアルゴン、ヘリウムなどの不活性ガスに保持できるような構造の炉が好ましい。例えば容器自体を真空引き後ガス置換可能なバッチ炉や、管状炉で炉内雰囲気をコントロール可能なバッチ炉あるいは連続炉などである。

【0052】

本発明の付着及び/または浸透された炭素層は、炭素表面層の状態を示すレーザーラマンスペクトルにおける、 1580 cm^{-1} のピーク強度に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度比が0.4以下である結晶質に富んだ炭素層である。該ピーク強度比が0.4以上であると、炭素層の結晶性が充分でなく、本発明の電池電極用炭素材料の放電容量、クーロン効率が低くなり好ましくない。

【0053】

[6] 電池電極用炭素材料

以上 の方法によって得られた本発明の電池電極用炭素材料は、以下の物性を有する炭素粉を含む。

【0054】

炭素粉の表面から中心部分まで黒鉛結晶組織の領域とアモルファス組織の領域が分散して存在し、特に炭素粉を薄片に切断した断面の透過型電子顕微鏡における明視野像で、任意に選ばれる $5 \mu\text{m}$ の正方形領域の制限視野回折パターンにおいて、二つ以上のスポット状の回折パターンを有する黒鉛結晶組織の領域と (0 0 2) 面に由来する一つのスポットのみ現れる回折パターンを有するアモルファス組織の領域の比率が、面積比で 9 9 ~ 3 0 : 1 ~ 7 0 であることが好ましい。

面積比が 3 0 : 7 0 より小さいと、負極材として高い放電容量が得られない。また、面積比が 9 9 : 1 より大きくなると、黒鉛結晶を用いた場合と同じ欠点であるクーロン効率の低下、不可逆容量の増加を招く。

【0055】

フロー式粒子像解析装置によって測定される平均円形度（算出方法は後述の実施例の項参照）は 0.85 ~ 0.99 であることが好ましい。

平均円形度が 0.85 より小さいと電極成形時の充填密度が上がらないため体積当たりの放電容量が低下する。また、平均円形度が 0.99 より大きい場合は、微粉部分は円形度が低いため微粉部分がほとんど含まれないことになり、電極成形時の放電容量が上がらない。更に円形度 0.90 未満の粒子の含有率が 2 ~ 20 個数 % の範囲に制御されていることが好ましい。

【0056】

レーザー回析散乱法による平均粒子径は 10 ~ 40 μm であることが好ましい。より好ましくは 10 ~ 30 μm である。

平均粒径が大きいと、二次電池負極材として用いた場合に充放電反応によって微粒子化が生じ、サイクル特性が低下する。また、粒径が 80 μm 以上の粒子が混入していると電極表面に凹凸が多くなり、電池に使用されるセパレータを傷つける原因ともなる。

平均粒径が小さいとリチウムイオンと電気化学的な反応に効率よく関与できない粒子となり、容量、サイクル特性が低下する。また、粒径が小さくなるとアスペクト比が大きくなりやすく、比表面積が大きくなりやすい。電池の電極を作製する場合、一般に負極材料をバインダーによりペーストとし、それを塗布する方法が採られているが、負極材料が粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下の小さな粒子を含んでいると、ペーストの粘度が上がり塗布性も悪くなる。

したがって、 $1 \mu\text{m}$ 以下の粒子及び $80 \mu\text{m}$ 以上の粒子を実質的に含まないものが好ましい。

【0057】

また、X線回折測定での(002)面の C_0 が $0.6703 \sim 0.6800 \text{ nm}$ (平均面間隔 d_{002} 換算で $0.333515 \sim 0.3400 \text{ nm}$)、La (a軸方向の結晶子サイズ) $> 100 \text{ nm}$ 、Lc (c軸方向の結晶子サイズ) $> 100 \text{ nm}$ であることが好ましい。BET比表面積は $0.2 \sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、より好ましくは $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。比表面積が大きくなると粒子の表面活性が高くなり、リチウムイオン電池の電極材料として用いた場合に電解液の分解等によって、クーロン効率が低下する。真密度は $2.21 \sim 2.23 \text{ g/cm}^3$ が好ましい。レーザーラマンR値 (レーザーラマンスペクトルによる 1580 cm^{-1} のピーク強度に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度比) は $0.01 \sim 0.9$ が好ましく、より好ましくは $0.1 \sim 0.8$ である。

【0058】

[7] 二次電池

本発明の電池電極用炭素材料は、リチウムイオン二次電池の負極材として好適に使用できる。本発明の電池電極用炭素材料を用いたリチウムイオン二次電池は、公知の方法により製造することができる。

【0059】

電極は、通常のように結合材 (バインダー) を溶媒で希釈して本発明の電極材料 (負極材料) と混練してペースト状にし、集電体 (基材) に塗布することで作製できる。

【0060】

バインダーは、ポリフッ化ビニリデンやポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系ポリマーや、SBR（スチレンブタジエンラバー）等のゴム系等公知のものが使用できる。溶媒には、各々のバインダーに適した公知のもの、例えばフッ素系ポリマーならトルエン、N-メチルピロリドン等、SBRなら水等、公知のものが使用できる。

バインダーの使用量は、負極材料を100質量部とした場合、0.5～20質量部が適当であるが、特に1～10質量部程度が好ましい。

【0061】

本発明の電池電極用炭素材料とバインダーとの混練には、リボンミキサー、スクリュー型ニーダー、スバルタンリューザー、レディゲミキサー、プラネタリーミキサー、万能ミキサー等公知の装置が使用できる。

【0062】

混練後の集電体への塗布は、公知の方法により実施できるが、例えばドクターブレードやバーコーターなどで塗布後、ロールプレス等で成形する方法等が挙げられる。

【0063】

集電体としては、銅、アルミニウム、ステンレス、ニッケル及びそれらの合金など公知の材料が使用できる。

【0064】

セパレーターは公知のものが使用できるが、特にポリエチレンやポリプロピレン性の厚み5～50μmのマイクロポーラスフィルムが好ましい。

【0065】

本発明のリチウムイオン電池における電解液及び電解質は、公知の有機電解液、無機固体電解質、高分子固体電解質が使用できる。好ましくは、電気伝導性の観点から有機電解液が好ましい。

【0066】

有機電解液としては、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエ

チレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールフェニルエーテル等のエーテル；ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N, N-ジメチルプロピオンアミド、ヘキサメチルホスホリルアミド等のアミド；ジメチルスルホキシド、スルホラン等の含硫黄化合物；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のジアルキルケトン；エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン、2-メトキシテトラヒドロフラン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 3-ジオキソラン等の環状エーテル；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート；マープチロラクトン；N-メチルピロリドン；アセトニトリル、ニトロメタン等の有機溶媒の溶液が好ましい。さらに、好ましくはエチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、マープチロラクトン等のエステル類、ジオキソラン、ジエチルエーテル、ジエトキシエタン等のエーテル類、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、テトラヒドロフラン等が挙げられ、特に好ましくはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系非水溶媒を用いることができる。これらの溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0067】

これらの溶媒の溶質（電解質）には、リチウム塩が使用される。一般的に知られているリチウム塩にはLiClO₄、LiBF₄、LiPF₆、LiAlCl₄、LiSbF₆、LiSCN、LiCl、LiCF₃SO₃、LiCF₃CO₂、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂等がある。

【0068】

高分子固体電解質としては、ポリエチレンオキサイド誘導体及び該誘導体を含む重合体、ポリプロピレンオキサイド誘導体及び該誘導体を含む重合体、リン酸エステル重合体、ポリカーボネート誘導体及び該誘導体を含む重合体等が挙げら

れる。

【0069】

リチウムイオン電池における正極材料は、リチウム含有遷移金属酸化物である。好ましくは、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo及びWから選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素とリチウムとを主として含有する酸化物であって、リチウムと遷移金属のモル比が0.3乃至2.2の化合物である。より好ましくは、V、Cr、Mn、Fe、Co及びNiから選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素とリチウムとを主として含有する酸化物であって、リチウムと遷移金属のモル比が0.3乃至2.2の化合物である。なお、主として存在する遷移金属に対し30モルパーセント未満の範囲でAl、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P、Bなどを含有していても良い。上記の正極活物質の中で、一般式 Li_xMO_2 (MはCo、Ni、Fe、Mnの少なくとも1種、 $x=0\sim1.2$)、または $Li_yN_2O_4$ (Nは少なくともMnを含む。 $y=0\sim2$)で表されるスピネル構造を有する材料の少なくとも1種を用いることが好ましい。

【0070】

さらに、正極活物質としては、 $Li_yM_aD_{1-a}O_2$ (MはCo、Ni、Fe、Mnの少なくとも1種、DはCo、Ni、Fe、Mn、Al、Zn、Cu、Mo、Ag、W、Ga、In、Sn、Pb、Sb、Sr、B、Pの中のM以外の少なくとも1種、 $y=0\sim1.2$ 、 $a=0.5\sim1$)を含む材料、または $Li_z(N_bE_{1-b})_2O_4$ (NはMn、EはCo、Ni、Fe、Mn、Al、Zn、Cu、Mo、Ag、W、Ga、In、Sn、Pb、Sb、Sr、B、Pの少なくとも1種、 $b=1\sim0.2$ $z=0\sim2$)で表されるスピネル構造を有する材料の少なくとも1種を用いることが特に好ましい。

【0071】

具体的には、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $Li_xCo_aNi_{1-a}O_2$ 、 $Li_xCo_bV_{1-b}O_2$ 、 $Li_xCo_bFe_{1-b}O_2$ 、 $Li_xMn_2O_4$ 、 $Li_xMn_cCo_{2-c}O_4$ 、 $Li_xMn_cNi_{2-c}O_4$ 、 $Li_xMn_cV_{2-c}O_4$ 、 $Li_xMn_cFe_{2-c}O_4$ (ここで $x=0.02\sim1.2$ 、 $a=0.1\sim0.9$ 、 $b=0.8\sim0.98$ 、 $c=1.6\sim1.96$ 、 $z=2.01\sim2.3$)が挙げられる。最も好ましいリチ

ウム含有遷移金属酸化物としては、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $Li_xCo_aNi_{1-a}O_2$ 、 $Li_xMn_2O_4$ 、 $Li_xCo_bV_{1-b}O_z$ ($x=0.02 \sim 1.2$ 、 $a=0.1 \sim 0.9$ 、 $b=0.9 \sim 0.98$ 、 $z=2.01 \sim 2.3$ 。) が挙げられる。なお、 x の値は充放電開始前の値であり、充放電により増減する。

【0072】

正極活物質の平均粒子サイズは特に限定されないが、 $0.1 \sim 50 \mu m$ が好ましい。 $0.5 \sim 30 \mu m$ の粒子の体積が95%以上であることが好ましい。粒径 $3 \mu m$ 以下の粒子群の占める体積が全体積の18%以下であり、かつ $15 \mu m$ 以上 $25 \mu m$ 以下の粒子群の占める体積が、全体積の18%以下であることが更に好ましい。比表面積は特に限定されないが、BET法で $0.01 \sim 50 m^2/g$ が好ましく、特に $0.2 m^2/g \sim 1 m^2/g$ が好ましい。また正極活物質5gを蒸留水100mlに溶かした時の上澄み液のpHとしては7以上12以下が好ましい。

【0073】

上記以外の電池構成上必要な部材の選択についてはなんら制約を受けるものではない。

【0074】

本発明の電池電極用炭素材料は、上述したリチウムイオン二次電池の負極材の他、燃料電池用セパレーターとしても使用することができる。その場合は、本発明の炭素材料を5~95質量%含むようにセパレーターを作成すればよい。

【0075】

【実施例】

以下に本発明について代表的な例を示し、さらに具体的に説明する。なお、これらは説明のための単なる例示であって、本発明はこれらに何等制限されるものではない。

下記例で用いた物性等は以下の方法により測定した。

【0076】

[1] 平均円形度：

炭素材料の平均円形度は、フロー式粒子像分析装置FPIA-2100（システムズ社製）を用いて以下のように測定した。

測定用試料は $106 \mu\text{m}$ のフィルターを通して微細なゴミを取り除いて精製した。その試料 0.1 g を 20 ml のイオン交換水中に添加し、陰・非イオン界面活性剤 $0.1\sim0.5$ 質量%加えることによって均一に分散させ、測定用試料分散液を調製した。分散は、超音波洗浄機UT-105S（シャープマニファクチャリングシステム社製）を用い、5分間処理することにより行った。

測定原理等の概略は、「粉体と工業」、VOL.32, No.2, 2000、特開平8-136439号公報などに記載されているが、具体的には以下の通りである。

測定試料の分散液がフラットで透明なフローセル（厚み約 $200 \mu\text{m}$ ）の流路を通過したときにストロボ光が $1/30$ 秒間隔で照射され、CCDカメラで撮像される。その静止画像を一定枚数撮像し画像解析し、下記式によって算出した。

【数1】

$$\text{円形度} = (\text{円相当径から求めた円の周囲長}) / (\text{粒子投影像の周囲長})$$

円相当径とは実際に撮像された粒子の周囲長さと同じ投影面積を持つ真円の直径であり、この円相当径から求めた円の周囲長を実際に撮像された粒子の周囲長で割った値である。例えば真円で1、形状が複雑になるほど小さい値となる。平均円形度は、測定された粒子個々に円形度の平均値である。

【0077】

〔2〕平均粒子径：

レーザー回折散乱式粒度分布測定装置マイクロトラックHRA（日機装（株）製）を用いて測定した。

【0078】

〔3〕比表面積：

比表面積測定装置NOVA-1200（ユアサアイオニクス（株）製）を用いて、一般的な比表面積の測定方法であるBET法により測定した。

【0079】

〔4〕電池評価方法：

（1）ペースト作成：

負極材料1質量部に呉羽化学社製KFポリマーL1320（ポリビニリデンフ

ルオライド (PVDF) を 12 質量% 含有した N-メチルピロリドン (NMP) 溶液品) 0.1 質量部を加え、プラネタリーミキサーにて混練し、主剤原液とした。

【0080】

(2) 電極作製：

主剤原液に NMP を加え、粘度を調整した後、高純度銅箔上でドクターブレードを用いて 250 μm 厚に塗布した。これを 120 °C、1 時間真空乾燥し、18 mm ϕ に打ち抜いた。さらに、打ち抜いた電極を超鋼製プレス板で挟み、プレス圧が電極に対して約 $1 \times 10^2 \sim 3 \times 10^2 \text{ N/mm}^2$ ($1 \times 10^3 \sim 3 \times 10^3 \text{ kg/cm}^2$) となるようにプレスした。その後、真空乾燥器で 120 °C、12 時間乾燥後し、評価用電極とした。

【0081】

(3) 電池作成：

下記のようにして 3 極セルを作製した。なお以下の操作は露点 -80 °C 以下の乾燥アルゴン雰囲気下で実施した。

ポリプロピレン製のねじ込み式フタ付きのセル (内径約 18 mm) 内において、上記 (2) で作製した銅箔付き炭素電極 (正極) と金属リチウム箔 (負極) をセパレーター (ポリプロピレン製マイクロポーラスフィルム (セルガード 240)) で挟み込んで積層した。さらにリファレンス用の金属リチウムを同様に積層した。これに電解液を加えて試験用セルとした。

【0082】

(4) 電解液：

EC (エチレンカーポネート) 8 質量部及び DEC (ジエチルカーポネート) 12 質量部の混合品で、電解質として LiPF₆ を 1 モル/リットル溶解した。

【0083】

(5) 充放電サイクル試験：

電流密度 0.2 mA/cm² (0.1 C相当) で定電流低電圧充放電試験を行った。

充電 (炭素へのリチウムの挿入) はレストポテンシャルから 0.002 V まで 0

2 mA/cm²でCC（コンスタントカレント：定電流）充電を行った。次に0.002 VでCV（コンスタントボルト：定電圧）充電に切り替え、電流値が25.4 μAに低下した時点で停止させた。

放電（炭素からの放出）は0.2 mA/cm²（0.1 C相当）でCC放電を行い、電圧1.5 Vでカットオフした。

【0084】

実施例1：

核となる炭素質粒子として、レーザー回折散乱法による平均粒径が20 μm、平均円形度0.88、透過型電子顕微鏡における明視野像で結晶質炭素部分と非晶質炭素部分の面積の比率が80:20である粉体を使用した。

反応容器に、この造粒物を500質量部、フェノールを398質量部、37%ホルマリンを466質量部、反応触媒としてヘキサメチレンテトラミンを38質量部、さらに水を385質量部それぞれ投入した。これを60 rpmで20分攪拌した。次に攪拌しつつ容器を0.4 kPa（3 Torr）まで真空引きして5分間保持し、大気圧まで戻す操作を3回繰り返し、造粒物内部まで液を含浸させた。さらに攪拌を続けつつ150℃に加熱して保持した。内容物は最初マヨネーズ状の流動性を有していたが、次第に、黒鉛を含むフェノールとホルムアルデヒドとの反応物と水を主体とする層が分離しはじめ、約15分後に黒鉛とフェノール樹脂とからなる黒色の粒状物が反応容器内に分散した状態となった。この後、さらに60分間150℃で攪拌した後反応容器の内容物を30℃まで冷却し、攪拌を停止した。容器の内容物を濾過して得た黒色粒状物を水洗後、更にろ過して流動層式の乾燥機を用いて、熱風温度55℃で5時間乾燥することで、黒鉛・フェノール樹脂粒状物を得た。

次にこの黒鉛フェノール樹脂粒状物を、ヘンシェルミキサーにて1800 rpmで5分間解碎した。これを加熱炉に入れ、炉内部を真空置換してアルゴン雰囲気下とした後、アルゴンガスを流しつつ昇温した。2900℃で10分間保持してその後冷却した。室温まで冷却後、得られた熱処理品を目開き63 μmの篩により篩分けし、篩下を負極材料サンプルとした。

【0085】

この材料の透過型電子顕微鏡写真 ($\times 25000$) を図1に示す。図1の任意に選んだ一辺が $5 \mu\text{m}$ の正方形領域の制限視野回折パターンにおいて、2つ以上のスポット状の回折パターンを有する領域と(図2 (B))、(002)面に由来する一つのスポットのみ現れる領域(図2 (A))の比率は、面積比で85:15であった。

【0086】

この材料の表面のレザーラマンスペクトルによる 1580 cm^{-1} のピーク強度に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度比(レザーラマンR値)は、 1580 cm^{-1} ピーク強度/ 1360 cm^{-1} ピーク強度 = 0.05 であった。また、平均粒径は $25 \mu\text{m}$ 、比表面積は $1.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 C_0 は 0.6716 nm 、平均円形度は 0.934 であった。結果を表1に示す。

この材料を用いて電池の評価を行い、充放電サイクル試験1サイクル目の容量、クーロン効率、及び50サイクル目の容量を測定した。結果を表2に示す。

【0087】

実施例2:

核となる炭素質粒子として、平均粒径 $5 \mu\text{m}$ の鱗片状黒鉛をレディゲミキサーにて造粒してなる、レーザー回析散乱法による平均粒径を $20 \mu\text{m}$ 、平均円形度を 0.88 に調整したものを用いた以外は、実施例1と同様に操作を行い、得られた炭素材料の物性の測定及びそれを用いた電池の評価を行った。結果を表1及び表2に示す。

【0088】

実施例3:

実施例1で用いたものと同じ炭素質粒子に、フェノール樹脂モノマーのエタノール溶液(BRS-727; 昭和高分子株式会社製)(樹脂固形分換算で 5.5 質量部)に水 5.0 質量部を加えて攪拌し、十分に溶解させた溶液をフェノール樹脂固形分が炭素質粉体に対して 10 質量%となるように加え、プラネタリーミキサーにて 30 分間混練した。この混合物を真空乾燥機にて 150°C で 2 時間乾燥した。これを加熱炉に入れ、炉内部を真空置換してアルゴン雰囲気下とした後、アルゴンガスを流しつつ昇温した。 2900°C で 10 分間保持してその後冷却した

。室温まで冷却後、得られた熱処理品を目開き $63\text{ }\mu\text{m}$ の篩により篩分けし、篩下を負極材料サンプルとした。

この材料の表面の炭素層のレザーラマンスペクトルによる 1580 cm^{-1} のピーク強度に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度比は、 1580 cm^{-1} ピーク強度 / 1360 cm^{-1} ピーク強度 = 0.15 であった。その他の物性は表 1 に示す。

またそれを用いた電池評価の結果を表 2 に示す。

【0089】

実施例 4 :

実施例 1 の反応開始前の反応容器に、 $2800\text{ }^{\circ}\text{C}$ で黒鉛化した気相法炭素繊維（繊維径 150 nm 、アスペクト比 100）を 5 質量% 加えて攪拌、混合した以外は、実施例 1 と同様に操作を行い、得られた炭素材料の物性の測定及びそれを用いた電池の評価を行った。結果を表 1 及び表 2 に示す。

【0090】

実施例 5 :

実施例 1 の黒鉛フェノール樹脂粒状物に、 B_4C （デンカ社製）を 0.01 質量% を添加してヘンシェルミキサーにて 1800 rpm で 5 分間解碎した以外は、実施例 1 と同様に操作を行い、得られた炭素材料の物性の測定及びそれを用いた電池の評価を行った。結果を表 1 及び表 2 に示す。

【0091】

比較例 1 :

核となる炭素質粒子として、レーザー回折散乱法による平均粒径が $23\text{ }\mu\text{m}$ 、平均円形度が 0.83 であり、透過型電子顕微鏡における明視野像で結晶質炭素部分と非晶質炭素部分の面積の比率が 997 : 3 である天然黒鉛化品を使用した以外は、実施例 1 と同様に操作を行い、炭素材料を得た。物性値を表 1 に示す。

得られた炭素材料の一辺が $5\text{ }\mu\text{m}$ の正方形領域の透過型電子顕微鏡における明視野像で、結晶性炭素部分と非晶性炭素部分の面積比は、表面付近で 80 : 20 であり、中心付近で 995 : 5 と不均一であった。

この炭素材料を用いて、実施例 1 と同様に電池の評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0092】

比較例2：

実施例1で用いた炭素質粉体を表面炭素層をつけずに使用した。この材料の透過型電子顕微鏡写真（ $\times 25000$ ）を図3に示す。

この炭素材料について、実施例1の同様に物性の測定及び電池の評価を行った。結果を表1及び表2に示す。

【0093】

比較例3：

最終の熱処理温度を1000°Cで行った以外は、実施例1と同様に炭素粉を製造した。断面の透過型電子顕微鏡写真（ $\times 25000$ ）を図4に示す。図4の任意に選んだ一辺が $5\text{ }\mu\text{m}$ の正方形領域の制限視野回折パターンにおいて、2つ以上のスポット状の回折パターンを有する領域と、（002）面に由来する一つのスポットのみ現れる領域の比率は、表面付近で面積比25:75であり、中心付近で面積比70:30と不均一であった。

得られた炭素材料について、実施例1の同様に物性の測定及び電池の評価を行った。結果を表1及び表2に示す。

【0094】

【表1】

表 1

| | 平均粒径 μm | レーザー ⁺ ラマンR値 | 比表面積 m ² /g | C ₀ nm | 平均円形度 |
|------|------------|----------------------------|---------------------------|----------------------|-------|
| 実施例1 | 25 | 0.05 | 1.1 | 0.6716 | 0.934 |
| 実施例2 | 26 | 0.12 | 1.3 | 0.6717 | 0.938 |
| 実施例3 | 26 | 0.15 | 1.0 | 0.6716 | 0.935 |
| 実施例4 | 26 | 0.20 | 1.5 | 0.6718 | 0.928 |
| 実施例5 | 25 | 0.37 | 1.3 | 0.6718 | 0.937 |
| 比較例1 | 24 | 0.10 | 1.4 | 0.6719 | 0.880 |
| 比較例2 | 24 | 0.23 | 4.6 | 0.6717 | 0.927 |
| 比較例3 | 28 | 0.80 | 3.5 | 0.6750 | 0.920 |

【0095】

【表2】

表 2

| | 容量(mAh/g) (1サイクル) | クーロン効率(%) (1サイクル) | 容量(mAh/g) (50サイクル) |
|------|----------------------|----------------------|-----------------------|
| 実施例1 | 360 | 94 | 356 |
| 実施例2 | 352 | 93 | 349 |
| 実施例3 | 350 | 92 | 345 |
| 実施例4 | 353 | 93 | 352 |
| 実施例5 | 351 | 93 | 348 |
| 比較例1 | 350 | 90 | 325 |
| 比較例2 | 350 | 89 | 310 |
| 比較例3 | 320 | 85 | 300 |

【0096】

【発明の効果】

本発明によれば、透過型電子顕微鏡における明視野像で結晶質炭素部分と非結晶質炭素部分の両者を有する炭素材料を形成することにより、リチウムイオン二次電池用負極材料として放電容量が大きく、クーロン効率、サイクル特性に優れ、不可逆容量が小さく有用な炭素材料を得ることができる。また、本発明の炭素材料の製造方法は、経済性、量産性に優れ、使用する被覆材は取扱い易く、安全性も改善された方法である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1で得られた炭素粉の透過型電子顕微鏡写真である。

【図2】 非晶質組織領域であることを示す(002)面に由来する一つのスポットの制限視野回折パターンの写真(A)と、黒鉛結晶組織領域であることを示す2つ以上のスポット状の制限視野回折パターンの写真(B)である。

【図3】 比較例2で得られた炭素粉の透過型電子顕微鏡写真である。

【図4】 比較例3で得られた炭素粉の透過型電子顕微鏡写真である。

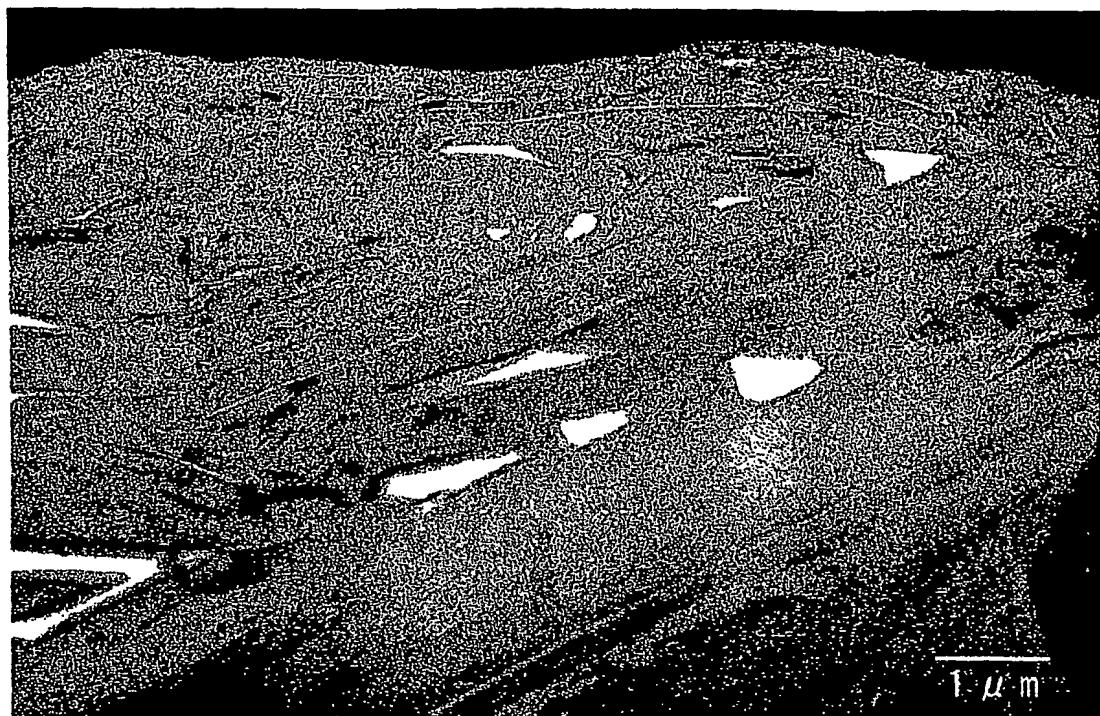
60477755 061203

P76011

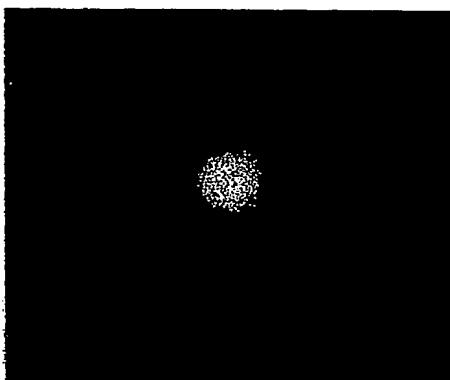
Akinori SUDOH
CARBON MATERIAL FOR BATTERY ELECTRODE
AND PRODUCTION METHOD AND USE THEREOF
Date Filed: June 12, 2003
Sheldon L. Landsman (202) 293-7060
1 of 2

【書類名】 図面

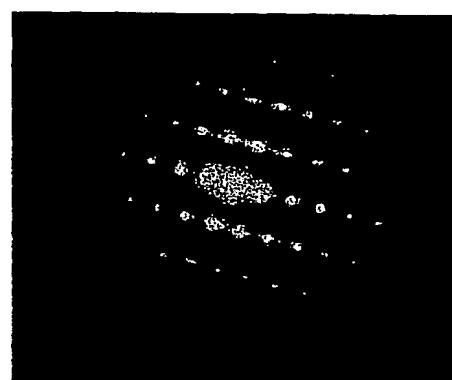
【図1】



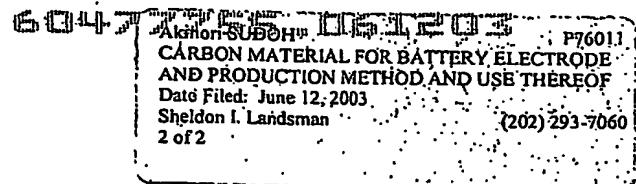
【図2】



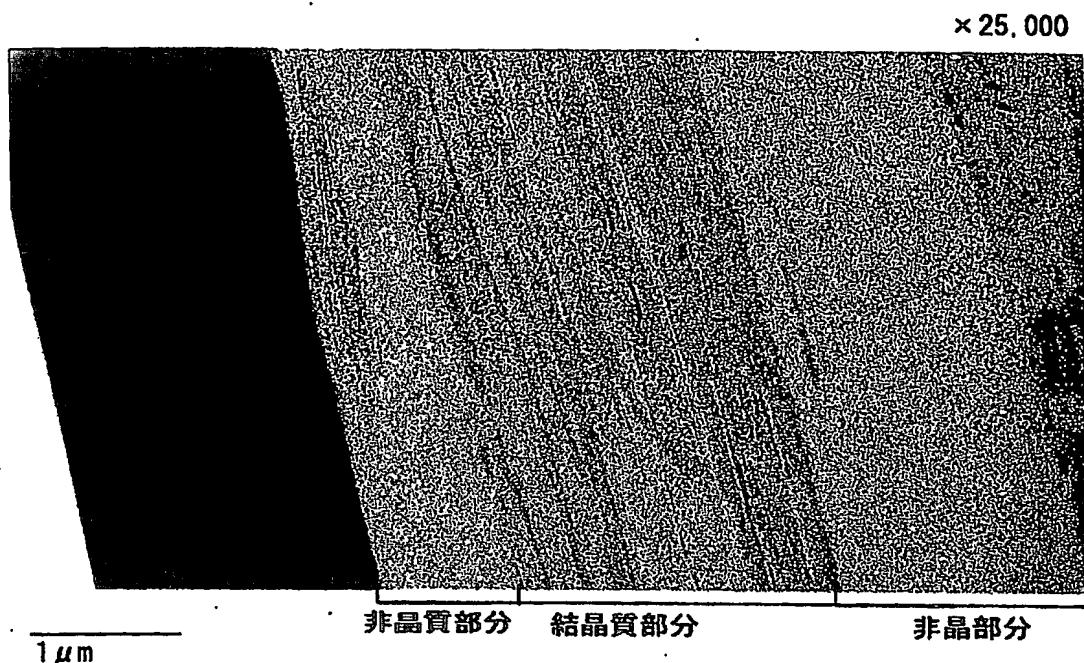
(A)



(B)



【図3】



【図4】

